(19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2005 年7 月7 日 (07.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/061629 A1

(51) 国際特許分類⁷: **C08L 101/14,** 101/02, C09D 5/02, 5/24, 201/06, H01B 1/06, H01M 8/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018651

(22) 国際出願日: 2004年12月14日(14,12,2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願 2003-424417

2003年12月22日(22.12.2003) JF

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東 京都中央区築地五丁目 6 番 1 0号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田守 功二 (TA-MORI, Kouji) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 茂木 武志 (MOGI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 曽根卓男 (SONE, Takuo) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 西川昭 (NISHIKAWA, Akira) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 渡邉 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒 1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0番 1 8 号第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EMULSION COMPOSITION

(54)発明の名称:エマルジョン組成物

(57) Abstract: An emulsion composition which has a heightened sulfo group content and, despite this, retains sufficient water resistance and which is improved in functions such as low resistance and film-forming properties. The emulsion composition comprises (A) an aqueous solvent, (B) an organic solvent, (C) a sulfo-containing polymer soluble in the ingredient (A), and (D) a polymer which is soluble in the ingredient (B) but insoluble in water. This emulsion composition is improved in the function of attaining low resistance and further has sufficient water resistance and film-forming properties.

(57) 要約: スルホン酸基含有率を高めた上で十分な耐水性を保持し、小抵抗性、成膜性などの機能を向上させたエマルジョン組成物を提供する。(A)水性溶剤、(B)有機溶剤、(C)前記(A)成分に溶解するスルホン酸基を有する重合体、及び(D)前記(B)成分に溶解し、水に溶解しない重合体、を含むエマルジョン組成物である。このエマルジョン組成物は、小抵抗性の機能を向上させた上で十分な耐水性、成膜性を有する。



WO 2005/061629 1 PCT/JP2004/018651

明細書

エマルジョン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、分子中にスルホン酸基を有する水溶性重合体および疎水性重合体を含むエマルジョン組成物に関するもので、さらに詳細には、バインダー、コーティング材、フィルム、電池セパレーターへのコーティング材、好ましくは電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、フィルター、固体コンデンサー、イオン交換膜、各種センサーなどに利用可能な導電膜として有用なエマルジョン組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、スルホン酸基を有する重合体が知られており、界面活性剤、乳化剤、分散剤、高分子固体電解質、イオン交換膜などに利用されている。一方、近年、このような親水性基の分散性、親水性、イオン捕捉性、小さな体積抵抗(以下、小抵抗性ということがある。)、基材への密着性といった特徴を活かして、バインダー樹脂、コーティング材、表面処理剤、電池用電解質への応用が検討されている。例えば、特許文献1あるいは特許文献2には、アクリルアミドスルホン酸を共重合したポリマーのイオン交換膜あるいは燃料電池用高分子電解質への応用が提案されている。

特許文献1:特開平11-302410号公報

特許文献2:特開2002-343381号公報

- [0003] しかしながら、スルホン酸基含有ポリマーは、その親水性基が有する親水性、換言すれば水溶性という性質上、親水性基の含有量がある程度以上高い場合には、水に対する耐性が大きく低下し、例えば膜材料、バインダー材、あるいはコーティング材として使用した場合に、水の存在下で著しく膨張し、その結果、膜の機械的強度が大幅に低下したり、基材からの剥離が生じやすくなり、耐久性が低下するといったような問題がある。このためスルホン酸基の含有量が制限され、小抵抗性、親水性といった特徴を十分発揮するには至らなかった。
- [0004] また、ポリマー溶液から溶媒を揮発させる工程を経る場合、泡が生じ、乾燥後の欠点となる成膜性の問題があった。

発明の開示

- [0005] 本発明の目的は、スルホン酸基含有率を高めた上で十分な耐水性を保持し、小抵 抗性、成膜性などの機能を向上させたエマルジョン組成物を提供することにある。
- [0006] 本発明は、(A)水性溶剤、(B)有機溶剤、(C)前記(A)成分に溶解するスルホン酸基を有する重合体、及び(D)前記(B)成分に溶解し、水に溶解しない重合体、を含むエマルジョン組成物を提供するものである。

本発明のエマルジョン組成物においては、(D)成分が、アミノ基を有する重合体であることが好ましい。

- [0007] また、本発明のエマルジョン組成物がW/O型(油中水滴型)エマルジョンである場合には、(B)成分が、少なくともある温度T_{dl}において(A)成分の蒸気圧より高い蒸気圧を有することが好ましく、さらに、本発明のエマルジョン組成物がW/O型(油中水滴型)エマルジョンの場合には、(C)成分の体積が前記(D)成分の体積よりも大きいことが好ましい。
- [0008] 一方、本発明のエマルジョン組成物がO/W型(水中油滴型)エマルジョンの場合には、(B)成分が、少なくともある温度T。において(A)成分の蒸気圧より低い蒸気圧を有することが好ましく、さらに、本発明のエマルジョン組成物がO/W型(水中油滴型)エマルジョンの場合には、(C)成分の体積が(D)成分の体積よりも小さいことが好ましい。

さらにまた、本発明のエマルジョン組成物はその乾燥後の体積抵抗が、 10^{-2} ~ 10^{3} Ω ・cmであることが好ましい。

- [0009] 本発明のエマルジョン組成物によれば、スルホン酸基含有率を高めて小抵抗性の機能を向上させた上で十分な耐水性、成膜性を有するという優れた効果を奏する。 発明を実施するための最良の形態
- [0010] 以下、本発明のエマルジョン組成物について詳細に説明する。
- 「0011] <水性溶剤>
 - (A) 水性溶剤 [本明細書では、(A) 成分ということがある。] は、水を主とする溶剤である。 水性溶剤は、エマルジョン組成物の安定性を阻害しない限り、水溶性の有機溶剤を含んでいてもよい。

[0012] このような水溶性の有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、 エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類;

乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類:

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチル エーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレ ングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエ ーテルアセテート類:

エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類;ブチルカルビトール等のカルビトール類:

Nージメチルホルムアミド、Nーメチルアセトアミド、N, Nージメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン等のアミド類:

γーブチロラクトン等のラクトン類;

テトラヒドロフラン等の複素環類;

ジメチルスルホキシド等の含硫黄溶剤類が挙げられる。

- [0013] エマルジョン組成物の安定性の点から、(A)成分に含まれる水溶性の有機溶剤は、(A)成分100重量%中に、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは、30重量%以下である。
- [0014] (A)水性溶剤の含有量は、[(A)+(B)]100重量%に対して、通常1~98重量%、好ましくは5~95重量%である。(A)水性溶剤の含有量は、[(A)+(B)]100重量%に対して、エマルジョン組成物の種類により、W/O型エマルジョンとする場合は、通常1~70重量%、好ましくは5~50重量%、O/W型エマルジョンとする場合は、通常30~98重量%、好ましくは50~95重量%である。水性溶剤の含有量が1重量%以下であると、(C)成分の含有量が制限される結果、抵抗が大きくなり、水性溶剤の含有量が98重量%を超えると、(D)成分の含有量が制限される結果、耐水性に劣る。

[0015] <有機溶剤>

(B)有機溶剤[本明細書では、(B)成分ということがある。]としては、特に限定されないが、例えば、炭素数6から12の直鎖脂肪族炭化水素、分岐脂肪族炭化水素、環

状脂肪族炭化水素;

炭素数1から8のハロゲン化炭化水素:

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;

2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類;

乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類;

酢酸エチル、酢酸nープロピル、酢酸イソプロピル、酢酸nーブチル、酢酸イソブチル、酢酸nーアミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸nーブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類:

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のエステル類:

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類:

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルー テルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類:

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、 プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル ル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類;

n-ヘキサノールなどのアルコール類;

が挙げられる。

- [0016] これらの(B)有機溶剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。
 - (B) 有機溶剤としては、エマルジョン組成物の安定性の点で、脂肪族炭化水素などの疎水性の有機溶剤が好ましく、また、(A) 成分の水性溶剤と相溶化しないことが好ましい。後述する(D) 成分の種類により、(D) 成分との溶解性の点からエステル類、ケトン類などの極性溶媒が好ましい場合もある。
- [0017] (B)成分である有機溶剤の含有量は、「(A)+(B)]100重量%に対して、通常2~

99重量%、好ましくは5~95重量%である。(B)有機溶剤の含有量は、[(A)+(B)] 100重量%に対して、エマルジョン組成物の種類により、W/O型エマルジョンとする場合は、通常30~99重量%、好ましくは50~95重量%、O/W型エマルジョンとする場合は、通常2~70重量%、好ましくは5~50重量%である。(B)有機溶剤の含有量が2重量%以下であると、(D)成分の含有量が制限される結果、耐水性に劣り、(B)有機溶剤の含有量が98重量%を超えると、(C)成分の含有量が制限される結果、抵抗が大きくなる。

[0018] <スルホン酸基含有重合体>

本発明における(C)スルホン酸基含有重合体[本明細書では、(C)成分ということがある。]としては、(A)成分である水性溶剤に溶解する限り、特に制限はなく、例えば、ポリブタジエンのスルホン化物、ポリイソプレンのスルホン化物など共役ジエン(共)重合体のスルホン化物;ポリスチレンのスルホン化物、スチレン・ブタジエン共重合体のスルホン化物、水添スチレン・ブタジエン共重合体のスルホン化物、水添スチレン・ブタジエン共重合体のスルホン化物、スチレン・マレイン酸共重合体のスルホン化物、スチレン・アクリル酸共重合体のスルホン化物、アセトフェノン系ケトン樹脂のスルホン化物、芳香族ポリイミド樹脂のスルホン化物、ポリエーテルサルホン樹脂のスルホン化物など芳香族系(共)重合体のスルホン化物;イソプレンスルホン酸、アクリルアミド2ーメチルプロパンスルホン酸などスルホン酸基含有モノマーの(共)重合体;デュポン社製NAFIONに代表されるスルホン酸基を有するフッ素系ポリマーが挙げられる。

- [0019] (C)スルホン酸基含有重合体は、[(C)+(D)]100重量%に対し、10〜90重量% を共存させることが好ましく、20〜80重量%を共存させることがさらに好ましい。(C) スルホン酸基含有重合体の共存量が10重量%未満では、体積抵抗が大きくなり、一方90重量%を超えると耐水性が不足する。
 - (C)スルホン酸基含有重合体の分子量は、好ましくは2000以上であり、さらに好ましくは2000~50万である。
- [0020] (C)スルホン酸基含有重合体のスルホン酸基の量が多いほど、同じスルホン酸基 量を有する組成物を得るのに必要な(D)成分を多くすることができるため、(D)成分 に基づく耐水性が発現しやすいという利点がある。(C)スルホン酸基含有重合体のス

ルホン酸基の量は、好ましくは1mmol/g以上、さらに好ましくは2mmol/g以上、最も好ましくは3mmol/g以上である。

- [0021] エマルジョン組成物に含まれるスルホン酸基の量は、多いほど乾燥後の組成物の体積抵抗は小さくなるが、耐水性など他の性能とのバランスから、エマルジョン組成物の乾燥後の好ましいスルホン酸基の量は、0.2~4mmol/g、さらに好ましいスルホン酸基の量は、0.5~3mmol/gである。
- [0022] <水に溶解せず(B)有機溶剤に溶解する重合体>

本発明における(D)「水に溶解せず(B)有機溶剤に溶解する重合体」[本明細書では、(D)成分ということがある。]としては、特に制限はなく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリブテン、ポリスチレン、ポリキシレン、ポリ 塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセタール、ポリアクリレート、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ナイロン、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、フッ素ポリマー、シリコーンポリマー、およびこれらのコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトポリマー、さらには、これらの変性ポリマー、水添ポリマーなどが挙げられる。特に成膜後に柔軟性が必要な場合、水添スチレンーブタジエンブロックコポリマーなどジエン系ポリマーの水添物、エチレンプロピレンゴム、フッ素ポリマー、シリコーンポリマーなどが好ましい。これらのポリマーは、水に溶解せず(B)有機溶剤に溶解する限り、スルホン基を有していても良い。

[0023] 本発明における(D)「水に溶解せず(B)有機溶剤に溶解する重合体」は、末端、および/または、側鎖に各種官能基を有していてもよい。官能基として、アミノ基を導入したものは、エマルジョン組成物の安定性の点で特に好ましい。好ましいアミノ基の量は、エマルジョン組成物中のスルホン酸基量の10%以下、さらに好ましくは2%以下である。(D)成分は、[(C)+(D)]100重量%に対し、10~90重量%を共存させることが好ましく、20~80重量%を共存させることがさらに好ましい。(D)成分の共存量が10重量%未満では、耐水性が不足し、一方90重量%を超えると抵抗が大きくな

る。

- (D)成分の分子量は、好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万〜20万である。
- [0024] なお、本発明の上記(C)成分及び(D)成分において、「溶解する」とは、重合体1 重量部と溶剤100重量部とを加熱、攪拌などの手法により混合し、これを25℃に静 置したときに、目視で均一液体となった場合をいう。
- [0025] <エマルジョン>

本発明の組成物はエマルジョンである。そもそも(C)成分である「(A)成分に溶解するスルホン酸基を有する重合体」と(D)成分である「水に溶解せず(B)有機溶剤に溶解する重合体」を同時に溶解できる溶剤は限られ、また、溶液にしようとすると(C)成分と(D)成分の選択の幅が狭くなる。組成物を溶液ではなく、エマルジョンとすることにより、(C)成分と(D)成分の選択の幅が広がり、さらには、乾燥中に(C)成分と(D)成分が分離することを防ぎ、結果として、耐水性と小抵抗を発現することができる。

- [0026] 本発明のエマルジョン組成物の種類としては、W/O型エマルジョン(油中水滴型エマルジョン)でも、O/W型エマルジョン(水中油滴型エマルジョン)でもよい。さらにW/O/W型(水中油滴型で、油滴の中にさらに水が分散しているタイプ)エマルジョン、O/W/O型(油中水滴型で、水滴の中にさらに油が分散しているタイプ)エマルジョン、マイクロエマルジョンでもよい。本発明において、W/O/W型エマルジョンはO/W型、O/W/O型エマルジョンはW/O型エマルジョンと見なす。耐水性の点ではW/O型エマルジョンが好ましく、小抵抗性の点ではO/W型エマルジョンが好ましい。W/O型、O/W型の判別は、エマルジョンの水への分散性試験で、分離する場合はW/O型、分散する場合はO/W型と判別できる。
- [0027] 本発明のエマルジョン組成物における分散滴の大きさは、通常10nm~ $100 \mu m$ 、 好ましくは、50nm~ $10 \mu m$ である。
- [0028] 本発明のエマルジョン組成物において、以下の条件(1)または(2)を満たすことにより、乾燥中の泡発生を抑制でき、欠点の少ないフィルムを得ることができる。
 - (1) W/O型エマルジョンであって、(B) 成分が、少なくともある温度T において(A) 成分の蒸気圧より高い蒸気圧を有する。

- (2) O/W型エマルジョンであって、(B) 成分が、少なくともある温度T において(A) 成分の蒸気圧より低い蒸気圧を有する。
- [0029] (A)成分および(B)成分の各種温度における蒸気圧は、日本化学会編「化学便覧」基礎編II,p708~731に記載されている。また、混合溶媒の場合の蒸気圧は、各溶媒のモル分率と分圧からドルトンの法則により算出すればよい。

本発明のエマルジョン組成物が上記(1)の場合、温度 T_{d1} で乾燥することにより、また、本発明のエマルジョン組成物が上記(2)の場合、温度 T_{d2} で乾燥することにより、特に欠点の少ないフィルムを得ることができる。

- [0030] 本発明のエマルジョン組成物において、以下の条件(3)または(4)を満たすことにより、特に耐水性と小抵抗が両立したフィルムを得ることができる。
 - (3) W/O型エマルジョンであって、(C)成分の体積が(D)成分の体積よりも大きい。
 - (4) O/W型エマルジョンであって、(C)成分の体積が(D)成分の体積よりも小さい。 ここで、(C)成分、(D)成分の体積は、各成分の重量を密度で除することにより算出 することができる。
- [0031] 本発明におけるエマルジョン組成物の製造は、(A) ~ (D) の各成分、必要に応じて分散剤などを混合し、パドル翼、リボン翼、マックスブレンド翼などを用いた攪拌、ホモミキサー、超音波分散機、高圧ホモジナイザー、クレアミックス(エムテクニック社)、フィルミックス(特殊機化工業社)などを用いた乳化により行なうことができる。

「0032」(分散剤)

本発明のエマルジョン組成物には分散剤が含まれていても良い。分散剤としては、例えばアルキル硫酸エステル(塩)、アルキルアリール硫酸エステル(塩)、アルキルリン酸エステル(塩)、脂肪酸(塩)などのアニオン系界面活性剤;アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩などのカチオン系界面活性剤;ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ブロック型ポリエーテルなどのノニオン系界面活性剤;カルボン酸型(例えば、アミノ酸型、ベタイン酸型など)、スルホン酸型などの両性界面活性剤、商品名で、ラテムルS-180A、PD-104[花王社製]、エレミノールJS-2[三洋化成社製]、アクアロンHS-10、KH-10[第一工業製薬社製]、アデカリアソープSE-10N、SR-10[旭電化工業社製]、Antox MS-6

0[日本乳化剤社製]などの反応性乳化剤などのいずれでも使用可能である。本発明のエマルジョン組成物においては、エマルジョンの安定性の点から、アニオン系界面活性剤とノニオン系界面活性剤の混合系が好ましい。分散剤の含有量は、[(C)+(D)]100重量%に対して、好ましくは0.1~10重量%である。

[0033] (架橋剤)

本発明では、(C)成分および/または(D)成分と反応して硬化物を形成できる化 合物を架橋剤として使用することができる。

[0034] このような架橋剤としては、たとえば、(ポリ)メチロール化メラミン、(ポリ)メチロール 化グリコールウリル、(ポリ)メチロール化ベンゾグアナミン、(ポリ)メチロール化ウレア などの活性メチロール基の全部または一部をアルキルエーテル化した含窒素化合物 ;

ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンおよびその共重合体、低分子フェノール化合物などのフェノール樹脂;

フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式 エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などのエポキシ化合物; などが挙げられる。

[0035] (C)成分および/または(D)成分中にカルボニル基が導入されている場合、アジピン酸ジヒドラジドなど多価ヒドラジド化合物を架橋剤として用いることができる。 架橋剤は、[(C)+(D)]100重量%に対して、通常0.1~50重量%、好ましくは1~40重量%の量で用いる。

[0036] (添加剤)

本発明に係るエマルジョン組成物は、無機あるいは有機の粒子、密着助剤、増感剤、レベリング剤、着色剤などの添加剤を含有していてもよい。

無機粒子としては、たとえば、SrTiO $_3$ 、FeTiO $_3$ 、WO $_3$ 、SnO $_2$ 、Bi $_2$ O $_3$ 、In $_2$ O $_3$ 、ZnO、Fe $_2$ O $_3$ 、RuO $_2$ 、CdO、CdS、CdSe、GaP、GaAs、CdFeO $_3$ 、MoS $_2$ 、LaRhO $_3$ 、GaN、CdP、ZnS、ZnSe、ZnTe、Nb $_2$ O $_5$ 、ZrO $_2$ 、InP、GaAsP、InGaAlP、AlGaAs、PbS、InAs、PbSe、InSb、SiO $_2$ 、Al $_2$ O $_3$ 、AlGaAs、Al(OH) $_3$ 、Sb $_2$ O $_5$ 、Si $_3$ N $_4$ 、Sn-In $_2$ O $_3$ 、Sb-In $_2$ O $_3$ 、MgF、CeF $_3$ 、CeO $_2$ 、3Al $_2$ O $_3$ ·2SiO $_2$ 、BeO、SiC、AlN、Fe、

Co、Co-FeO、CrO2、Fe N、BaTiO3、BaO-Al O3-SiO2、Baフェライト、SmCO5、YCO5、CeCO5、PrCO5、Sm2CO1、Nd2 Fe B、Al O3、 α -Si、SiN4、CoO、Sb-SnO2、MnO2、MnB、Co3O4、Co3B、LiTaO3、MgO、MgAl O4、BeAl O4、Zr SiO4、ZnSb、PbTe、GeSi、FeSi2、CrSi2、CoSi2、MnSi1、Mg2Si、 β -B、BaC、BP、TiB2、ZrB2、HfB2、Ru2Si3、TiO2(ルチル型、アナターゼ型)、TiO3、PbTiO3、Al TiO5、Zn2SiO4、Zr2SiO4、2MgO2-Al O3-SSiO2、Nb2O5、Li2O-Al O3-4SiO2、Mgフェライト、Niフェライト、NiーZnフェライト、Liフェライト、Srフェライト、Pt、Au、Ag、Fe、Cuなどからなる粒子が挙げられる。

[0038] このような金属酸化物粒子あるいは金属粒子を使用することにより、エマルジョン組成物を硬化して得られる硬化膜の屈折率などの光学特性、誘電率や絶縁性、導電性などの電気特性を制御することができる。これらの粒子は単独で使用できるが、カーボンブラックや炭酸カルシウムなどの粒子上に担持されたものでもよい。

これらの粒子は、好ましくは10nm ~ 100 μ mの粒径のものが用いられ、例えば、透明性が必要な場合には $10\sim 200$ nmが好ましく、 $10\sim 100$ nmが特に好ましい。また、用途にもよるが、エマルジョン組成物[(A)+(B)]100重量部に対して、好ましくは5~800重量部添加する。

- [0039] 本発明のエマルジョン組成物は乾燥後の体積抵抗が小さく、好ましくは 10^{-2} ~ 10^{3} Ω ・cm、さらに好ましくは 10^{-2} ~ $10^{2}\Omega$ ・cmの体積抵抗を有する。体積抵抗を測定する乾燥体は、固体フィルム状である限り、水を含んでいても良い。また、本発明のエマルジョン組成物において、そのスルホン酸基含有量は所定以上に高められており、具体的に、好ましくは0.2~ 10^{-2} 0~
- [0040] 本発明のエマルジョン組成物は、コーティング材、特に電池セパレーター用不織布のコーティング材やバインダー樹脂、高分子固体電解質膜などの種々用途に応用可能である。また、種々用途に応用する際、物性等を改良するために、他のポリマーを併用することもできる。他のポリマーとしては、例えばウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオキシアルキレン、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、SBRやNBRなどのジエン系ポリ

WO 2005/061629 11 PCT/JP2004/018651

マーなど公知のものが挙げられる。

- [0041] また、本発明のエマルジョン組成物は、キャストフィルム成形などの成形法を用いて 精度の良いフィルムを得ることができ、例えば、イオン交換膜などに好適に用いること ができる。本発明においてフィルムを作製する場合、このフィルムはエマルジョン組成 物から(A)成分及び(B)成分の溶剤を除去したものが構成成分となっている。同様 に、高分子固体電解質膜及びフィルターも、エマルジョン組成物から(A)成分及び(B)成分の溶剤を除去したものが構成成分である。但し、これらフィルム、高分子固体 電解質膜及びフィルターは、これらの形状を有する限り、水を含んでいても良い。
- [0042] 本発明のエマルジョン組成物は、通常、単品あるいは各種添加物を加えた配合物として使用される。コーティング材として使用する場合、コーティング方法には特に制限はなく、刷毛塗り、スプレー、ロールコーター、フローコーター、バーコーター、ディップコーターなどを使用することができる。塗布膜厚は、用途によって異なるが、乾燥膜厚で、通常、0.01~1,000 μm、好ましくは0.05~500 μmである。
- [0043] また、使用される基材には特に制限はなく、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル 樹脂、ABS樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなどの高 分子材料、アルミニウム、銅、ジュラルミンなどの非鉄金属、ステンレス、鉄などの鋼板 、ガラス、木材、紙、石膏、アルミナ、無機質硬化体などが挙げられる。基材の形状に 特に制限はなく、平面状のものから不織布などの多孔質材料などにも使用できる。
- [0044] 本発明のエマルジョン組成物は、乾燥膜として燃料電池などの高分子固体電解質や、基材表面の改質剤として使用できる。例えば、疎水性表面にコーティングすることにより、親水性、吸湿性の発現あるいはその維持が可能となる。また、静電気などによる汚れ、埃付着防止が可能である。さらに、不織布などの多孔質材料にコーティングした場合には、例えば空気中あるいは水中に存在するアンモニア、アミンなどの弱塩基、またはイオン性物質の捕捉作用を示す。また、電池用セパレーターの表面をコーティング処理することにより、電池用電解質との親和性が向上し、自己放電特性など電池特性の向上に繋がるといった効果も期待できる。加えて、前記の各種粒子を高度に分散させることも特徴の一つであり、粒子がもつ機能性を十分発揮できるという特徴もある。

実施例

[0045] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における「部」および「%」は特に断りのない限り、重量部および重量%を意味する。また、実施例における各種の評価、測定は、下記方法により実施した。

[0046] <評価方法>

(スルホン酸基量の測定)

得られた溶液について、フェノールフタレインを指示薬、水酸化カリウムエタノール 溶液を塩基とした酸塩基滴定でスルホン酸基量を測定した。

[0047] (密度の測定)

(C) 成分の水溶液、(D) 成分のシクロヘキサン溶液を乾燥後の膜厚が約0.2mm となるように4フッ化エチレン重合体(登録商標:テフロン)製の枠に流し、25℃にて2 4時間放置して溶媒を揮発させた。次いで150℃で1時間加熱処理した後、5cm角 の正方形に切り出し、このフィルムの重量および膜厚を測定、その体積と重量から密 度を算出した。

[0048] (エマルジョンの種類の判定)

得られたエマルジョン組成物について、10gの水中にエマルジョン組成物1滴を滴下し、エマルジョン滴が水と分離する場合をW/O型エマルジョン、水に均質に分散する場合をO/W型エマルジョンと判定した。

[0049] (貯蔵安定性の測定)

得られた組成物80gを100ccのガラス製スクリュー管に入れて密閉し、25℃で3日間静置してから、系の状態を目視観察し、以下の基準で貯蔵安定性を判定した。

○:分離も増粘も見られず、初期の状態を維持した。

△:少量の分離、または、増粘が観察された。

×:2相に分離、または、系全体がゲル化した。

[0050] (成膜性の評価)

得られた組成物を、乾燥後の膜厚が0.2mmとなるように4フッ化エチレン重合体(登録商標:テフロン)製の枠に流し、25℃にて24時間放置して溶媒を揮発させた。次

いで150℃で1時間加熱処理した後、温度25℃、相対湿度60%にて24時間養生した。膜の均質性および膜中の泡の発生状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

○:均質な膜であり、かつ、10cm角のフィルム中に泡が1個以下。

△:均質な膜であり、かつ、10cm角のフィルム中に泡が1~100個。

×:不均質な膜であるか、10cm角のフィルム中に泡が100個を超える。

[0051] (耐水性の評価)

得られた組成物を、乾燥後の膜厚が0.2mmとなるように4フッ化エチレン重合体(登録商標:テフロン)製の枠に流し、25℃にて24時間放置して溶媒を揮発させた。次いで150℃で1時間加熱処理した後、温度25℃、相対湿度60%にて24時間養生した。得られた膜を95℃の湯中に2時間浸漬した後に乾燥、浸漬前後の重量変化から膜残存率を測定し、以下の基準で評価した。

○: 膜残存率95%を超える。

△: 膜残存率50%以上、95%以下。

×:膜残存率50%未満。

[0052] (体積抵抗の測定)

得られた組成物を、乾燥後の膜厚が0.2mmとなるように4フッ化エチレン重合体(登録商標:テフロン)製の枠に流し、25℃にて24時間放置して溶媒を揮発させた。次いで150℃で1時間加熱処理した後、温度25℃、相対湿度60%にて24時間養生した。得られた膜を25℃で水中に2時間浸漬した後、白金箔を付けた2つのテフロン製ブロック間に挟み、四隅を止めて測定セルを作製した。この白金電極にインピーダンスメーターを接続し、両白金電極間の交流インピーダンスを周波数1kHzにて測定して該フィルムの体積抵抗を算出した。

[0053] <スルホン酸基含有重合体(C)の合成>

(合成例1)

ウォーターバス、温度計、メカニカルスターラー、窒素導入管を備えた四口の1リットルのセパラブルフラスコに、水190部、過硫酸カリウム3部を入れ、攪拌しながら気相を窒素で置換した後、昇温し、70℃になったところで、別の容器で調合した水120部

、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸70部、ジアセトンアクリルアミド10部 、ヒドロキシエチルメタクリレート20部の混合物を前記セパラブルフラスコに2時間か けて滴下した。滴下終了後、さらに液温を80℃にして、さらに1時間攪拌を続け、重 合を完結させ、(A)成分=水75%、スルホン酸基を有する重合体(C1)25%からな る重合体水溶液を得た。スルホン酸基量は3.4mmol/g、密度は1.1g/cm³であった。

[0054] (合成例2)

ポリエーテルスルホン(住友化学社製スミカエクセルPES5003P)30gおよび濃硫酸300gを、内容積1リットルの三口フラスコに入れ溶解し、室温で24時間攪拌溶解後、クロロスルホン酸15gを滴下してスルホン化を行った。生成物から沈澱精製により溶媒と未反応硫酸を除去したのち、真空乾燥し、これを水に溶解して、(A)成分=水75%、スルホン酸基を有する重合体(C2)25%からなる重合体水溶液を得た。スルホン酸基量は3.7mmol/g、密度は1.4g/cm³であった。

[0055] <水に溶解せず(B)有機溶剤に溶解する重合体(D)>

特開2003-246817号公報に記載の方法に準じ、スチレンーブタジエンースチレンブロックコポリマーの水添物(スチレン含有量50%、分子量10万、末端にアミノ基を有さない)を重合、精製し、重合体(D1)を得た。密度は0.9g/cm³であった。

また、特開2003-246817号公報に記載の方法に準じ、末端にアミノ基を有するスチレンーブタジエンースチレンブロックコポリマーの水添物(スチレン含有量50%、分子量10万)を重合、精製し、重合体(D2)を得た。密度は0.9g/cm³であった。

[0056] <エマルジョン組成物の調製と評価>

(実施例1)

上記合成例1で得られた重合体(C1)の25%水溶液280g(水の重量210g、C1の重量70g)にさらに水を410gを加え、分散剤としてドデシルベンゼンスルホン酸10g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(花王社製エマルゲン147)10g、架橋剤としてアジピン酸ジヒドラジド1.5gを溶解した。上記重合体(D1)30gを(B)有機溶剤であるシクロヘキサン280gに溶解し、シクロヘキサン溶液としたものを、前記重合体(C1)の配合液に添加し、これを15分間、超音波処理した。作製したエマルジョン組成

物の評価結果を表1に示す。

[0057] (実施例2~7)

(A)ー(D)各成分の種類、量を表1に示したように配合した以外は、実施例1と同様にしてエマルジョン組成物を得た。作製したエマルジョン組成物の評価結果を表1、2に示す。但し、実施例7では、アジピン酸ジヒドラジドを加えなかった。

[0058] (比較例1)

上記合成例1で得られた重合体(C1)の25%水溶液280gを80℃で24時間乾燥し、重合体(C1)の乾燥物70gを得た。水を使用せず(C)成分として重合体(C1)の乾燥物、(B)成分としてブチルセロソルブ400gとテトラヒドロフラン500gの混合溶媒を使用した以外は、実施例1と同様にして透明均一溶液を得た。この溶液の評価結果を表2に示す。

[0059] [表1]

	実施例1	実施例 2	実施例3	実施例4
A成分 内容	水	水	水	水
重量	620g	620g	280g	280g
蒸気圧	62mmHg*1	62mmHg*1	62mmHg*1	62mmHg*1
B成分 内容	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン
重量	280g	280g	620g	620g
蒸気圧	200mmHg*1	200mmHg*1	200mmHg*1	200mmHg*1
C成分 内容	C 1	C 1	C 1	C 1
重量	70 g	70g	30g	70g
密度	1. 1g/cm^3	$1. 1 \mathrm{g/cm^3}$	1. 1 g/cm ³	$1. 1 \text{ g/cm}^3$
体積	$6 4 \text{ cm}^3$	5 7 cm ³	$5.7 \mathrm{cm}^3$	6 4 cm ³
D成分 内容	D 1	D 2	D 2	D 2
重量	30g	30 g	70g	30g
密度	0.9g/cm^3	$0.9 \mathrm{g/cm^3}$	0. 9 g/cm ³	$0.9 \mathrm{g/cm^3}$
体積	3 3 cm ³	3 3 cm ³	7 8 cm ³	3 3 cm ³
エマルジョンの	O/W型	O/W型	₩╱O型	W/O型
種類				
貯蔵安定性	Δ	0	0	0
成膜性	Δ	Δ	0	0
耐水性	Δ	Δ	0	0 1
体積抵抗	92Ω·cm	75Ω·cm	740Ω·cm	71Ω·cm

^{*1:42℃}における蒸気圧

[0060] [表2]

	- V	1.11.2.2		11 11 51 -
	実施例 5	実施例 6	実施例7	比較例1
A成分 内容	水	水	水	なし
重量	620g	620g	280g	_
蒸気圧	113mmHg*2	113mmHg*2	62mmHg*1	_
B成分 内容	オクタン	オクタン	シクロヘキサン	混合溶媒*3
重量	280g	280g	720g	900g
蒸気圧	60mmHg*2	60mmHg*2	200mmHg*1	_
C成分 内容	C 1	C 1	C 2	C 1
重量	70g	30g	70g	70g
密度	1. 1 g/cm ³	1. 1 g/cm ³	1. 4 g/cm ³	$1. 1 \text{ g/cm}^3$
体積	$6.4\mathrm{cm}^3$	5 7 cm ³	5 0 cm ³	6 4 cm ³
D成分 内容	D 2	D 2	D 2	D 2
重量	30g	70g	30g	30g
密度	$0.9 \mathrm{g/cm^3}$	$0.9 \mathrm{g/cm^3}$	0. 9 g/cm ³	0. 9 g/cm ³
体積	$3.3\mathrm{cm}^3$	7 8 cm ³	3 3 cm ³	3 3 cm ³
エマルジョンの	O/W型	O/W型	W/O型	(透明溶液)
種類				
貯蔵安定性	0	0	0	0
成膜性	0	0	0	×
耐水性	Δ	0	0	×
体積抵抗	67Ω·cm	250Ω·cm	52Ω·cm	2400Ω·cm

^{*1:42℃}における蒸気圧

産業上の利用可能性

[0061] 本発明のエマルジョン組成物は、コーティング材、特に電池セパレーター用不織布のコーティング材やバインダー樹脂、高分子固体電解質膜など種々用途に適用可能である。また、フィルムにも適用でき、例えば、イオン交換膜などに好適に用いることができる。

本発明のエマルジョン組成物は、乾燥膜として燃料電池などの高分子固体電解質や、基材表面の改質剤として使用できる。

[0062] 本発明のエマルジョン組成物は、さらに種々用途に応用可能である。多孔質材料などに応用した場合には、例えば繊維用カチオン染色助剤、吸水性不織布、防汚材料、イオン交換膜、電池用セパレーター親水化処理剤、アンモニア、イオン性物質などを除去するための空気清浄フィルター、水清浄フィルターなどのフィルター用途、白血球除去用フィルター、花粉症アレルゲン除去材料、水蒸気透過材料、抗菌材料、消臭繊維、消臭塗料、消臭性紙、防曇材、結露防止材料などの調湿材料、帯電防止材料、防食材料、酸素吸収剤、衛生用品、活性炭の表面改質などが挙げられる。また、フロアポリッシュ用、マスキング材、紙用サイズ材、紙力増強材、接着剤、ハロゲ

^{*2:54℃}における蒸気圧

^{*3:}ブチルセロソルブ400gとテトラヒドロフラン500gの混合溶媒

ン化銀写真感光材料などの写真材料などへの応用も可能である。

[0063] また、本発明のエマルジョン組成物は、各種機能性粒子を組み合わせることにより、種々用途に適用可能である。例えば、一般塗料、回路基板用塗料、導電性材料、固体電解質のバインダー、あるいは電極物質用バインダーなどの電池材料、電磁波シールド材料、帯電防止塗料、面状発熱体、電気化学的反応電極版、電気接点材料、摩擦材、抗菌材料、摺動材、研磨材料、磁気記録媒体、感熱記録材料、エレクトロクロミック材料、光拡散フィルム、通信ケーブル用遮水材、遮光フィルム、遮音シート、プラスチック磁石、X線増感スクリーン、印刷インキ、農薬粒剤、電子写真トナーなどが挙げられる。また、表面保護用のコーティング材として、例えばステンレス、アルミニウム、銅などの金属、コンクリート、スレートなどの無機物、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルなどの高分子材料、木材、紙への応用も可能である。

請求の範囲

- [1] (A)水性溶剤、
 - (B)有機溶剤、
 - (C)前記(A)成分に溶解するスルホン酸基を有する重合体、及び
 - (D)前記(B)成分に溶解し、水に溶解しない重合体、

を含むエマルジョン組成物。

- [2] 前記(D)成分がアミノ基を有する重合体である請求項1に記載のエマルジョン組成物。
- [3] 前記エマルジョン組成物がW/O型(油中水滴型)エマルジョンあって、前記(B)成分が、少なくともある温度T において前記(A)成分の蒸気圧より高い蒸気圧を有する請求項1又は2に記載のエマルジョン組成物。
- [4] 前記エマルジョン組成物がW/O型(油中水滴型)エマルジョンであって、前記(C) 成分の体積が前記(D)成分の体積よりも大きい請求項1~3のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。
- [5] 前記エマルジョン組成物がO/W型(水中油滴型)エマルジョンであって、前記(B) 成分が、少なくともある温度T において前記(A)成分の蒸気圧より低い蒸気圧を有する請求項1又は2に記載のエマルジョン組成物。
- [6] 前記エマルジョン組成物がO/W型(水中油滴型)エマルジョンであって、前記(C) 成分の体積が前記(D)成分の体積よりも小さい請求項1、2又は5に記載のエマルジョン組成物。
- [7] 乾燥後の体積抵抗が、 10^{-2} ~ $10^{3}\Omega$ ・cmである請求項1~6のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。
- [8] 請求項1~7のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物から成るコーティング材
- [9] 請求項1~7のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物から(A)成分及び(B) 成分を除去したものから成るフィルム。
- [10] 請求項1~7のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物から(A)成分及び(B) 成分を除去したものから成る高分子固体電解質。

[11] 請求項1~7のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物から(A)成分及び(B) 成分を除去したものから成るフィルター。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/018651

	ATION OF SUBJECT MATTER C08L101/14, C08L101/02, C09D5 H01B1/06, H01M8/02	/02, C09D5/24, C09D201,	/06,		
According to Inte	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SE.					
Minimum docum Int.Cl ⁷	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08L1/00-101/16, C09D5/02, C09D5/24, C09D101/00-201/10, H01B1/06-12, H01M8/02				
	earched other than minimum documentation to the exter				
	ase consulted during the international search (name of dALOG), JOIS	lata base and, where practicable, search te	erms used)		
C. DOCUMEN	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
х	JP 2001-26695 A (JSR Corp.), 30 January, 2001 (30.01.01), Claims; Par. Nos. [0002] to [0004], [0006], [0011], [0020], [0029] to [0030], [0034] to [0035], [0050], [0056] to [0057], [0088] to [0089]; examples (Family: none)		1-11		
A	JP 2003-105046 A (Kuraray Co 09 April, 2003 (09.04.03), Claims; examples (Family: none)	., Ltd.),	1-11		
× Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search O1 February, 2005 (01.02.05)		date and not in conflict with the application the principle or theory underlying the in "X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered to the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive secons	relevance; the claimed invention cannot be annot be considered to involve an inventive at is taken alone relevance; the claimed invention cannot be an inventive step when the document is more other such documents, such combination on skilled in the art me same patent family ernational search report		
	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer			
Facsimile No.		Telephone No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/018651

- (communica). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-298206 A (JSR Corp.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims; Par. Nos. [0024] to [0025], [0034]; examples (Family: none)	1-11
А	JP 7-242702 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Claims; Par. Nos. [0010] to [0013], [0015] to [0017], [0021] to [0022]; examples (Family: none)	1-11
A	JP 7-500124 A (Sinvent A/S), 05 January, 1995 (05.01.95), Claims; examples & WO 93/2112 A1 & EP 594696 A1 & US 5677373 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/14, C08L101/02, C09D5/02, C09D5/24, C09D20
1/06, H01B1/06, H01M8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. $C1^7 C08L1/00-101/16$, C09D5/02, C09D5/24, C09D101/00-201/10, H01B1/06-12, H01M8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), JOIS

関連すると認められる文献

C.

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	01.01.30, 特許請求の範囲, 【0002】~【000	1-11
·	4 】, 【0006】, 【0011】, 【0020】, 【0029】 \sim 【0030】, 【0034】 \sim 【0035】, 【0050】, 【0056】 \sim 【0057】, 【0088】 \sim 【0089】, 実施	
Α	例(ファミリーなし) IP 2003-105046 A (株式会社クラレ) 2003.0	1-11

4.09,特許請求の範囲,実施例(ファミリーなし)

区欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した目 01.02.2005 国際調査報告の発送日 15.2.2005 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 富士 良宏 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 6829

C (続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示JP 10-298206 A (ジェイエスアール株式会社) 199	請求の範囲の番号
A	JP 10-298206 A (シェイエステール株式会社) 199 8. 11. 10, 特許請求の範囲, 【0024】~【0025】, 【0034】, 実施例 (ファミリーなし)	1 11
A	JP 7-242702 A (三洋化成工業株式会社) 1995. 0 9. 19, 特許請求の範囲, 【0010】~【0013】, 【00 15】~【0017】, 【0021】~【0022】, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 7-500124 A (シンベント アクチーセルスカフ) 1 995.01.05,特許請求の範囲,実施例 & WO 93/ 2112 A1 & EP 594696 A1 & US 56 77373 A	1-11
	·	
	3.	,
		:
	ψ- 	
	·	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	¥	